

Process for decontaminating, using peracid solutions, materials contaminated by toxic agents

Patent Number: FR2651133

Publication date: 1991-03-01

Inventor(s): CLAUDE CHARVY; GERARD DELMAS; BRUNO DESPAGNE; CLAUDE LION; HENRI SENTENAC-ROUMANOU

Applicant(s): FRANCE ETAT ARMEMENT (FR)

Requested
Patent: ☐ FR2651133Application
Number: FR19890011133 19890822Priority Number
(s): FR19890011133 19890822

IPC Classification: A61L2/18; A61L11/00

EC Classification: A62D3/00E6

Equivalents:

Abstract

The subject of the invention is a process for decontaminating, using peracid solutions, materials contaminated by toxic agents, characterised in that the contaminated material is brought into contact with a solution, at a pH of between 6 and 8, of peracid of general formula RCO_3H (1) in which R designates an alkyl group containing 7 to 17 carbon atoms. Application to the decontamination of fragile materials such as electronic circuits or avionic equipment contaminated by organophosphorus compounds and/or vesicants.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 651 133

②1 N° d'enregistrement national :

89 11133

⑤1 Int Cl⁵ : A 61 L 2/18, 11/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.08.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 01.03.91 Bulletin 91/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ETAT FRANCAIS représenté par le
Délégué Général pour l'Armement — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Charvy Claude, Delmas Gérard,
Despaigne Bruno, Lion Claude et Sentenac-Roumanou
Henri.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bureau des Brevets et Inventions de la
Délégation générale pour l'armement.

⑤4 Procédé de décontamination par des solutions de péracides de matériaux contaminés par des agents toxiques.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de décontamination par des solutions de peracide, de matériaux contaminés par des agents toxiques, caractérisé en ce que le matériau contaminé est mis en contact avec une solution à pH compris entre 6 et 8 de peracide de formule générale $\text{RCO}_3\text{H}(1)$ dans laquelle R désigne un groupement alkyle contenant de 7 à 17 atomes de carbone.

Application à la décontamination de matériaux fragiles tels que des circuits électroniques ou du matériel avionique contaminés par des composés organophosphorés et/ou des agents vésicants.

FR 2 651 133 - A1



La présente invention concerne un procédé de décontamination par des solutions de peracides de matériaux contaminés par des agents toxiques.

L'invention s'applique plus particulièrement au traitement
5 de matériaux fragiles contaminés par des composés organophosphorés inhibiteurs des cholinestérases tels que les organophosphates, les amidophosphates, les organoamidophosphates, les phosphoro - et phosphonothionates et les phosphoroamidothionates utilisés notamment comme
10 insecticides et comme pesticides en agriculture, ainsi que les agents vésicants utilisés comme toxiques de guerre.

Les réactions des esters phosphorés ont fait l'objet de nombreux travaux de par leur importance en chimie biologique. Certains composés organophosphorés jouent également un grand
15 rôle en agriculture, comme insecticides, ou comme pesticides. C'est le cas en particulier du Paraoxon ou O, O - diéthyl - O - (paranitrophényl) phosphate et du VX ou O - éthyl, S - (diisopropylaminoéthyl-2) méthylphosphorothiolate, qui bloquent de façon irréversible la transmission nerveuse en se liant de
20 manière covalente à l'acétylcholinestérase. Par ailleurs, les composés vésicants, tels que l'Ypérite ou dichloro - 2, 2' diéthylsulfure, constituent également des agents chimiques très agressifs contre lesquels il est important de pouvoir se protéger. On a donc grand intérêt à posséder des produits
25 susceptibles de détruire ces divers composés toxiques.

De nombreux travaux ont montré que les composés nucléophiles sont des produits efficaces pour éliminer ces toxiques. Si l'ion hydroxyle semble le plus apte à remplir les conditions imposées par la décontamination, d'autres réactifs
30 sont actuellement largement utilisés.

Il s'agit des acides hydroxamiques, des oximes, des phénols et des polyphénols, des hydrates d'aldéhyde, des amines, des hypochlorites de calcium ou de sodium pour ne citer que les réactifs les plus connus.

35 D'autres études ont mis en évidence l'efficacité des

peroxyanions comme l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertibutyle, les perborates ou les peracides.

Les solutions les plus actives et efficaces actuellement disponibles telles que la soude en milieu aqueux ou en présence
5 d'amine et l'hypochlorite de calcium corrodent notablement les matériaux.

Afin de diminuer la corrosion engendrée par ces produits, on a préconisé l'utilisation de composés nucléophiles en milieu tensio-actif ; la présence du surfactant catalyse la réaction de
10 destruction de l'organophosphoré et diminue les temps de contact nécessaires à la réaction, provoquant ainsi une corrosion moindre.

Cependant, de telles solutions, sont corrosives vis-à-vis des matériaux fragiles et notamment les alliages de métaux
15 légers utilisés en aviation (cf. B.C. BARRASS, Chemistry in Britain July 1988, 677 à 680).

Un autre procédé consiste à utiliser en milieu peu basique ou même légèrement acide des peracides.

Des peracides aryliques, tels que les acides
20 métachloroperbenzoïque et paranitroperbenzoïque disponibles commercialement ont été utilisés dans divers processus d'oxydation et de réactions avec des composés organophosphorés et surtout avec les phosphines. En particulier, E.M. BOLLET et J.E. CASIDA ont étudié l'oxydation de composés
25 organothiophosphorés par une solution d'acide métachloroperbenzoïque dans du chloroforme ou du dichlorométhane (cf. J. Agr. Food Chem. (1974) 22, 207). Ils ont noté que les organophosphates tels que le paraoxon ne réagissaient pas avec ce peracide dans les conditions expérimentales utilisées.

30 Il existe ainsi un réel besoin de trouver des réactifs moins caustiques mais tout aussi efficaces vis-à-vis de divers agents toxiques.

L'invention a pour but de proposer un procédé pour la

destruction totale, instantanée de divers agents toxiques sur des matériaux sans provoquer de corrosion sensible de ceux-ci.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de décontamination par des solutions de peracides, de matériaux
5 contaminés par des agents toxiques, caractérisé en ce que le matériau contaminé est mis en contact avec une solution à pH compris entre 6 et 8 de peracides de formule générale RCO_3H (1), dans laquelle R désigne un groupement alkyle contenant de 7 à 17 atomes de carbone.

10 Avantageusement, le groupement alkyle R contient de 9 à 11 atomes de carbone.

Le rapport entre les concentrations de peracide et d'agent toxique est compris entre 1 et 10 et est préférentiellement égal à 10.

15 Dans un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la composition à base de peracides de formule (1) comprend un agent tensio-actif, qui peut être le bromure de cétyle triméthyle ammonium, le bromure de cétyle diméthyle hydroxyéthyle-2 ammonium, le bromure de cétyle
20 méthyle bis(hydroxyéthyle-2) ammonium, ou le bromure de cétyle diaza-1-4 bicyclo (2,2,2) octyle ammonium.

D'autres objets et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante, qui doit être considérée comme étant de nature illustrative et
25 non limitative.

Les divers peracides aliphatiques à longue chaîne carbonée utilisés dans le procédé selon l'invention ont été obtenus par une méthode décrite par M. FELDHUES et H.J. SCHAFER dans Tetrahedron (1985) 41, 4195.

30 Selon la nature du groupement R, le procédé de préparation des peracides varie quelque peu, mais son principe général est le suivant.

Les peracides sont obtenus par l'action de l'eau oxygénée sur les acides carboxyliques correspondants, en milieu
35 sulfurique concentré à froid. L'acide carboxylique est dissous

dans l'acide sulfurique concentré. On ajoute, à une température comprise entre 10 et 20°C une quantité approximativement double d'eau oxygénée à 30 % (110 volumes). Lorsque la solution s'épaissit, on ajoute très doucement de l'acide sulfurique concentré, et on laisse la solution sous agitation pendant deux heures. On la verse ensuite sur de la glace pilée, puis on réalise une extraction à l'éther. La solution organique est lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium calciné sec. Le solvant est ensuite chassé sous vide en évitant tout chauffage, et on obtient le peracide. Les spectres IR et RMN sont en excellent accord avec la structure. Le titrage iodométrique permet de déterminer la pureté du produit. Le rendement est supérieur ou égal à 60 %.

Les effets de ces composés sur différents agents toxiques ont été mesurés par spectrophotométrie ultraviolette ou chromatographie en phase gazeuse, en milieu aqueux ou dans des solvants organiques. Pour cela, on introduit dans une même fiole le composé toxique et une solution de peracide selon l'invention, avec ou sans agent tensio-actif, le rapport des concentrations de peracide et de toxique pouvant varier de 1 à 10. Le mélange est maintenu à température ambiante. Le cas échéant, le peracide est préalablement dissous dans le dioxanne (concentration finale en dioxanne de l'ordre de 2 %). Au cours du temps, des échantillons sont prélevés et tamponnés par le carbonate de sodium, puis l'avancement de la réaction de destruction chimique des toxiques est mesurée.

Il est remarquable de constater que, dans tous les cas, la décontamination est totale dans un temps inférieur à 5 minutes. Cette rapidité est en outre obtenue sur des toxiques tels que le VX et l'Ypérite même en l'absence d'agent tensio-actif. Cette action tout à fait générale montre l'efficacité des peracides pour détruire les agents toxiques les plus menaçants. Ainsi que le montrent les exemples, ci-après les composés les plus actifs de la série sont ceux dont le radical alkyle R comprend 9, 10 et 11 atomes de carbone.

De plus, les réactions de décontamination ont lieu à des pH, compris entre 6 et 8, c'est-à-dire dans des milieux très peu corrosifs. Ainsi, ce procédé est applicable aux matériels fragiles, tels que notamment les circuits électroniques ou le matériel avionique, qui sont très sensibles aux décontaminants actuels. Les études réalisées par spectroscopie de rayons X pour les composants électroniques, les résines, les microplaquettes, les points de soudure et, par spectroscopie de photoélectrons pour les matériaux tels que l'aluminium ou le plexiglass ont montré une absence pratiquement totale d'altération des surfaces, même après un contact de plusieurs jours avec la solution décontaminante, c'est-à-dire des temps bien supérieurs à ceux nécessaires pour la destruction du composé toxique. Ces études indiquent que les solutions de peracide selon l'invention sont "neutres" vis-à-vis de ces matériels, et montrent l'intérêt du procédé selon l'invention.

Pour ces expériences, les matériels ont été trempés directement dans un bain contenant la composition de peracides selon l'invention. Dans un autre mode de réalisation, la solution peut être appliquée par pulvérisation ou aspersion, selon les dimensions de la surface à traiter, et les conditions extérieures.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description suivante d'exemples non limitatifs.

Exemple 1 - Préparation des peracides de formule générale RCO_3H (1)

A 0,1 mole d'acide carboxylique dans 50 ml d'acide sulfurique concentré, on ajoute à 10°C en agitant fortement 22,6 g (0,2 mole) d'eau oxygénée à 30 % (110 vol.). Lorsque le mélange prend en masse, on ajoute doucement 30 ml d'acide sulfurique et on agite encore pendant une heure. On verse le mélange sur 500 ml de glace pilée, et on filtre le précipité blanc formé que l'on recristallise dans l'éther de pétrole. On obtient les acides suivants :

5	RCO ₃ H	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
	R=C ₇ H ₁₅ (acide peroctanoïque)	47	60
	R=C ₉ H ₁₉ (acide perdécanoïque)	40	65
	R=C ₁₁ H ₂₃ (acide perdodécanoïque)	51	67
	R=C ₁₃ H ₂₇ (acide pertétradécanoïque)	46	72

Exemple 2 - Destruction du paraoxon à la concentration de $1,01 \times 10^{-4}$ M/l par une solution dans l'eau d'acide paranitrobenzoïque à la concentration de $1,038 \times 10^{-3}$ M/l, à 25°C.

10	Surfactant	Concentration du surfactant en M/l	Temps de 1/2 réaction (s)
	-	-	11685
	1	$2,90 \times 10^{-3}$	135
	2	$3,10 \times 10^{-3}$	187
15	3	$2,66 \times 10^{-3}$	455
	4	$2,18 \times 10^{-3}$	120

1 Bromure de cétyl triméthyl ammonium

2 Bromure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl-2 ammonium

3 Bromure de cétyl méthyl bis(hydroxyéthyl-2) ammonium

20 4 Bromure de cétyl diaza-1-4 bicyclo (2.2.2) octyl ammonium

Exemple 3 - Destruction du paraoxon à la concentration de $1,01 \times 10^{-3}$ M/l par une solution aqueuse d'acide métachloroperbenzoïque, à la concentration de $2,03 \times 10^{-1}$ M/l, à 25°C.

25	Surfactant	Concentration du surfactant en M/l	Temps de 1/2 réaction (s)
	-	-	10700
	1	$4,70 \times 10^{-3}$	806
	3	$2,28 \times 10^{-3}$	418
30	4	$3,16 \times 10^{-3}$	248

Exemple 4 - Destruction du paraoxon à la concentration de $2,55 \times 10^{-4}$ M/l par des solutions aqueuses de peracides aliphatiques à 25°C à la concentration de $1,90 \times 10^{-3}$ M/l avec ou sans surfactant.

5 Temps de 1/2 réaction en s :

		SURFACTANTS			
Peracides utilisés		1 ($0,985 \cdot 10^{-3}$ M)	2 ($0,998 \cdot 10^{-3}$ M)	3 ($0,994 \cdot 10^{-3}$ M)	4 ($1,001 \cdot 10^{-3}$ M)
10	C7H15CO3H ($2,01 \cdot 10^{-3}$ M)	12 750	171	205	417
	C9H19CO3H ($1,93 \cdot 10^{-3}$ M)	7 650	286	82	533
	C11H29CO3H ($1,99 \cdot 10^{-3}$ M)	1 192	918	1 103	1 510
15	C13H27CO3H ($1,61 \cdot 10^{-3}$ M)	19 205	17 000	5 100	15 300

La vitesse de disparition du paraoxon est mesurée par spectrophotométrie ultraviolette, c'est-à-dire que l'on mesure à chaque instant l'adsorption à 402 nm du paranitrophérate libéré.

20 La cuve contient 0,5 ml de paraoxon dans l'eau, 0,5 ml de la solution de peracide à 2 % de dioxanne et 10 µl de surfactant dont la concentration est indiquée dans le tableau ci-dessus. Le mélange est tamponné par Na_2CO_3 .

La destruction du paraoxon par les peracides est une
25 réaction rapide. Avec l'acide paranitroperbenzoïque ou métachloroperbenzoïque en présence du surfactant 4, on atteint des temps de demi-réaction de 120 et 248 secondes. L'accélération due à l'addition de surfactant est de l'ordre de 100 dans le meilleur des cas.

30 Pour les acides aliphatiques, les vitesses de destruction du paraoxon sont plus grandes et tout à fait remarquables : le temps de demi-réaction de l'acide perdécanoïque sur le paraoxon en présence du surfactant est de 58 secondes, plaçant cette solution parmi les meilleurs décontaminants actuellement connus.

Afin de tester l'efficacité des peracides sur d'autres toxiques et pour généraliser cette étude, on a utilisé ces composés dans la destruction de deux produits : le VX et l'Ypérite, deux toxiques redoutables.

5 Exemple 5 - Destruction du VX et de l'ypérite par les peracides sans surfactant à 25°C.

On place le toxique ($1,9 \cdot 10^{-3}$ M/l) dans l'isopropanol et on ajoute une solution aqueuse de peracide ($1,9 \cdot 10^{-2}$ M/l) à 25°C, en agitant fortement. On prélève des aliquotes au cours du temps et on dose par chromatographie en phase gazeuse le toxique résiduel. Par différence, on possède donc le pourcentage du toxique détruit. Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs des temps de demi-réaction.

15	Peracide	Toxique	$t_{1/2}$ (s)
	Acide perdécanoïque	VX Ypérite	40 90
	Acide perdidécanoïque	VX Ypérite	94 12

Le tableau indique que la destruction du VX par l'acide perdécanoïque et celle de l'ypérite par le même peracide s'effectuent respectivement avec des temps de demi-réaction de 40 secondes et 12 secondes, sans surfactant, confirmant ainsi les propriétés exceptionnelles des peracides à longue chaîne dans la décontamination des toxiques.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de décontamination par des solutions de peracides, de matériaux contaminés par des agents toxiques, caractérisé en ce que le matériau contaminé est mis en contact avec une solution à pH compris entre 6 et 8 de peracide de formule générale $\text{RCO}_3\text{H}(1)$ dans laquelle R désigne un groupement alkyle contenant de 7 à 17 atomes de carbone.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les agents toxiques sont constitués par des composés organophosphorés et/ou des composés vésicants.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R est un groupement alkyle contenant de 9 à 11 atomes de carbone.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution à base de peracides comprend un agent tensio-actif.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi le groupe constitué par le bromure de cétyle triméthyle ammonium, le bromure de cétyle diméthyle hydroxyéthyle-2 ammonium, le bromure de cétyle méthyle bis(hydroxyéthyle-2) ammonium, le bromure de cétyle diaza-1-4 bicyclo (2,2,2) octyle ammonium.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport entre les concentrations de peracide et d'agent toxique est compris entre 1 et 10.

7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau contaminé est traité avec la solution de peracides par trempage, aspersion ou pulvérisation.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 8911133
FA 432226

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 22, no. 2, mars/avril 1974, pages 207-211, American Chemical Society, Washington, DC, US; E.M. BELLET et al.: "Products of peracid oxidation of organothiophosphorus compounds" * Page 207, alinéa 3; page 210, colonne de droite, ligne 1 - page 211, colonne de droite, ligne 11 *	1
A	US-A-4 529 534 (D.L. RICHARDSON) * Colonne 1, lignes 13-44; colonne 2, lignes 41-60 *	1,3,4
A	DE-A-2 844 667 (BATELLE INSTITUT) * Revendications; page 8, ligne 1 - page 10, ligne 22 *	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A 62 D
Date d'achèvement de la recherche 27-04-1990		Examineur FLETCHER A.S.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (7/0413)